

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-138146

(43)Date of publication of application : 14.05.2003

(51)Int.Cl.

C08L101/00
C08K 9/00
// C01G 23/04

(21)Application number : 2002-237487

(71)Applicant : OTSUKA CHEM CO LTD

(22)Date of filing : 16.08.2002

(72)Inventor : SUZUE MASAYOSHI
INUBUSHI AKIYOSHI
MATSUNAGA HARUE

(30)Priority

Priority number : 2001249392 Priority date : 20.08.2001 Priority country : JP

(54) RESIN COMPOSITION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a resin composition in which a titanium oxide nanosheet is uniformly dispersed and which exhibits excellent mechanical strength and heat resistance.

SOLUTION: This resin composition comprises 100 parts wt. of a synthetic resin and 0.5-100 parts wt. of a titanium oxide nanosheet. The titanium nanosheet is a titanium oxide nanosheet obtained by treating a laminar titanate represented by general formula $A_xM_y(\text{square})_z\text{Ti}_2-(y+z)\text{O}_4$ [A and M are each a mutually different monovalent to trivalent metal; (square) is a defect part of Ti; x is a positive real number to satisfy $0 < x < 1.0$ and y and z are each 0 or a positive real number to satisfy $0 < y+z < 1.0$] with an acid or warm water, substituting 40-99% of A and/or M ion with hydrogen and/or hydronium ion, then treating the resulting substance with a basic compound having interlayer swelling action, swelling or releasing the interlayer to give a laminar titanate nanosheet and subjecting the nanosheet to heat treatment or hydrothermal treatment.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 07.04.2005

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2003-138146

(P2003-138146A)

(43)公開日 平成15年 5 月14日 (2003. 5. 14)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テームト [*] (参考)
C 0 8 L 101/00		C 0 8 L 101/00	4 G 0 4 7
C 0 8 K 9/00		C 0 8 K 9/00	4 J 0 0 2
// C 0 1 G 23/04		C 0 1 G 23/04	Z

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 10 頁)

(21)出願番号 特願2002-237487(P2002-237487)

(22)出願日 平成14年 8 月16日 (2002. 8. 16)

(31)優先権主張番号 特願2001-249392(P2001-249392)

(32)優先日 平成13年 8 月20日 (2001. 8. 20)

(33)優先権主張国 日本 (J P)

(71)出願人 000206901
大塚化学株式会社
大阪府大阪市中央区大手通 3 丁目 2 番27号

(72)発明者 鈴江 正義
徳島県徳島市川内町加賀須野463 大塚化学株式会社研究技術センター内

(72)発明者 犬伏 昭嘉
徳島県徳島市川内町加賀須野463 大塚化学株式会社研究技術センター内

(74)代理人 100095382
弁理士 目次 誠 (外 1 名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 樹脂組成物

(57)【要約】

【課題】 酸化チタン系ナノシートが樹脂マトリックス中に均一に分散した樹脂組成物であって、良好な機械的強度及び耐熱性を示す樹脂組成物を得る。

【解決手段】 合成樹脂 1 0 0 重量部と、酸化チタンナノシート 0. 5 ~ 1 0 0 重量部とを含有し、該酸化チタンナノシートが、一般式 $A_x M_y \square_z T i_{2-(y+z)} O_4$ (式中、A 及び M は互いに異なる 1 ~ 3 価の金属を示す。□ は T i の欠陥部位を示す。x は $0 < x < 1. 0$ を満たす正の実数であり、y 及び z はそれぞれ $0 < y + z < 1. 0$ を満たす 0 または正の実数である。) で表される層状チタン酸塩を酸または温水で処理し、A 及び / または M イオンの 4 0 ~ 9 9 % を水素及び / またはヒドロニウムイオンで置換し、次いで層間膨潤作用を有する塩基性化合物を作用させ、層間を膨潤または剥離して得られる層状チタン酸ナノシートを熱処理または水熱処理してなる酸化チタンナノシートであることを特徴とする樹脂組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 合成樹脂100重量部と、酸化チタンナノシート0.5～100重量部とを含有し、該酸化チタンナノシートが、一般式



〔式中、A及びMは互いに異なる1～3価の金属を示す。□はTiの欠陥部位を示す。xは $0 < x < 1$ 、0を満たす正の実数であり、y及びzはそれぞれ $0 < y + z < 1$ 、0を満たす0または正の実数である。〕で表される層状チタン酸塩を酸または温水で処理し、A及び／またはMイオンの40～99%を水素及び／またはヒドロニウムイオンで置換し、次いで層間膨潤作用を有する塩基性化合物を作用させ、層間を膨潤または剥離して得られる層状チタン酸ナノシートを熱処理または水熱処理してなる酸化チタンナノシートであることを特徴とする樹脂組成物。

【請求項2】 酸化チタンナノシートが、板状または鱗片状の形状を持つシート状物であり、平均長径0.5～30 μm 及び平均厚み0.01～0.3 μm である請求項1に記載の樹脂組成物。

【請求項3】 合成樹脂がポリオレフィン、ポリアミド、ポリエステル、ポリアセタール、ポリスチレン及び芳香族ポリカーボネートから選ばれる1種または2種以上の熱可塑性樹脂である請求項1または2に記載の樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、樹脂組成物に関する。更に詳しくは、本発明は、合成樹脂と特定の酸化チタンナノシートとからなる樹脂組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】最近になって、化学物質をナノメートル(nm)レベルまで微小化すると、元の化学物質とは異なる特性を示すことに大きな関心が寄せられ、様々な化学物質について、ナノスケール物質を合成することが試みられている。

【0003】無機化合物の分野においては、厚みがサブnm～nmの範囲にあるナノシートが合成され、合成樹脂の充填材として用いるための研究が進められている。ナノシートは、合成樹脂に良好なガスバリア性及び液体バリア性を付与するとともに、従来の粒子状、繊維状または鱗片状の無機充填材よりも少ない充填量で、合成樹脂の各種の機械的強度を向上させるが、樹脂マトリックス中で均一に分散し難いという欠点を有している。

【0004】このような欠点を解消するため、特開昭62-74957号公報、特開昭63-230766号公報及び特開平1-11157号公報では、モンモリロナイト等の珪酸塩系ナノシートを12-アミノドデカン酸等の膨潤化剤で処理し、これとポリアミド用モノマーとを共存させた状態で重合反応を行うことにより、珪酸塩系

ナノシートを分散させたポリアミド樹脂組成物を製造している。同様に、ポリアミド用モノマーと膨潤性フッ素雲母系鉱物(珪酸塩系ナノシート)とを共存させて重合反応を行い、膨潤性フッ素雲母系鉱物が分散したポリアミド樹脂組成物が知られている(特開平8-3310号公報及び特開平8-12882号公報)。

【0005】これらの特許公報に記載の方法によれば、モノマー成分が膨潤化剤の作用によって珪酸塩系ナノシートの層間にインターカレートされると同時並行的に重合が起こることから、珪酸塩系ナノシートをある程度均一にポリアミド中に分散させることができる。しかしながら、この方法は樹脂種がポリアミドのみに限定され、汎用性がない。また、得られるポリアミド樹脂組成物は、液体バリア性やガスバリア性、機械的強度、耐熱性、寸法安定性等に優れたプラスチック複合材料とされている。しかしながら、プラスチック複合材料の主用途である電気・電子機器類の内部機構部品や筐体、自動車内外装部品等において、小型化及び軽量化の要請に伴って一層の細密化及び薄膜化が進められている現状にあっては、より高い機械的特性、特により高い弾性率が求められている。

【0006】また、特開平9-67124号公報によれば、チタン酸セシウム等の層状チタン酸塩を酸処理して層状チタン酸とし、この層状チタン酸を水中にてアミンまたはアンモニウム化合物で処理し、得られるチタン酸ナノシートを加熱することにより、酸化チタンナノシートを製造している。該公報には、該酸化チタンナノシートが樹脂への添加材として使用できることも記載されている。しかしながら、該酸化チタンナノシートは、厚さ10～30nm、幅(粒子径)0.5～1 μm 前後の微小なシートであり、特に粒子径が小さいことに起因して、従来の無機化合物系ナノシートと同様に樹脂への分散性が良好ではない。従って、該酸化チタンナノシートを樹脂添加材として用いても、補強性能は期待できない。また凍結乾燥法での製造が必要であり、工業上非効率的であるばかりでなく、生成物も薄片状酸化チタンの集合体であるため、粉碎しなければ樹脂強化材としての効果は期待できず、補強性能を低下させる要因となっている。

【0007】更に、国際公開公報99/11574号公報には、バルーン状の酸化チタンを粉碎することにより得られる酸化チタンナノシート(薄片状酸化チタン)が記載されている。該薄片状酸化チタンは、厚さ1～100nm、幅及び長さ(粒子径)が0.1～500 μm との記載があるが、特殊な噴霧乾燥装置を必要とし、生産性が悪く、エネルギー消費量が大きい等の問題があり、實際上、経済的に得られる薄片状酸化チタンの樹脂補強性は十分満足できるものではない。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、酸化

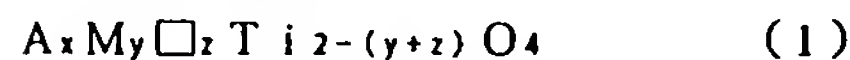
チタン系ナノシートが樹脂マトリックス中に均一に分散した樹脂組成物であって、良好な機械的強度を示し、特に高い弾性率を有し、耐熱性にも優れた樹脂組成物を提供することにある。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明者は鋭意研究の結果、特定の層状チタン酸ナノシートを剥離して得られるチタン酸ナノシートを加熱処理してなる酸化チタンナノシートを用いる場合に、上記課題を解決できることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0010】即ち本発明は、下記1～3の樹脂組成物に係る。

1. 合成樹脂100重量部と、酸化チタンナノシート0.5～100重量部とを含有し、該酸化チタンナノシートが、一般式



〔式中、A及びMは互いに異なる1～3価の金属を示す。□はTiの欠陥部位を示す。xは $0 < x < 1$ 、0を満たす正の実数であり、y及びzはそれぞれ $0 < y + z < 1$ 、0を満たす0または正の実数である。〕で表される層状チタン酸塩を酸または温水で処理し、A及び／またはMイオンの40～99%を水素及び／またはヒドロニウムイオンで置換し、次いで層間膨潤作用を有する塩基性化合物を作用させ、層間を膨潤または剥離して得られる層状チタン酸ナノシートを熱処理または水熱処理してなる酸化チタンナノシートであることを特徴とする樹脂組成物。

【0011】2. 酸化チタンナノシートが、板状または鱗片状の形状を持つシート状物であり、平均長径0.5～30μm及び平均厚み0.01～0.3μmである上記1の樹脂組成物。

【0012】3. 合成樹脂がポリオレフィン、ポリアミド、ポリエステル、ポリアセタール、ポリスチレン及び芳香族ポリカーボネートから選ばれる1種または2種以上の熱可塑性樹脂である上記1または2の樹脂組成物。

【0013】本発明で使用する酸化チタンナノシートは、従来の無機化合物系のナノシート及び酸化チタンナノシートに比べ、各種樹脂マトリックスへの分散性が良好であるという特性を有する。更に、本発明の酸化チタンナノシートは、従来の層状チタン酸ナノシートのように、粉末化のための乾燥によって塊状化することがないので、水分散液ではなく粉末として使用できるので、取扱いが非常に容易である。

【0014】従って、本発明の酸化チタンナノシートを樹脂に配合する場合には、溶融混練等の一般的な方法により、樹脂種に関係なく、酸化チタンナノシートが均一に分散した樹脂組成物を得ることができる。分散した酸化チタンナノシート同士は、配合量にもよるが、樹脂マトリックス中で通常10nm以上の距離を保ったランダムな状態にある。このことは、透過型電子顕微鏡による

観察等によって確認できる。

【0015】本発明の樹脂組成物は、樹脂単独の場合及び従来の無機化合物系のナノシートや層状チタン酸ナノシートを配合した場合よりも、機械的強度が向上し、特に弾性率が著しく向上し、耐熱性にも特に優れている。

【0016】上記一般式(1)におけるAは、価数1～3の金属であり、好ましくは、K、Rb及びCsから選ばれる少なくとも1種である。Mは、金属Aとは異なる、価数1～3の金属であり、好ましくは、Li、Mg、Zn、Cu、Fe、Al、Ga、Mn及びNiから選ばれる少なくとも1種である。

【0017】なお、本発明で使用する層状チタン酸に限らず、板状（または薄片状または鱗片状）無機化合物は、真上から見た形状が方形乃至多角形状の非常に不規則なものであり、測定する個所により複数の粒径を持つことになる。本発明においては、これらの複数の粒径の中で、最も長いものを長径とする。

【0018】

【発明の実施の形態】本発明の樹脂組成物は、合成樹脂と酸化チタンナノシートとを必須成分とする。

【0019】本発明において、合成樹脂としては、熱可塑性樹脂及び熱硬化性樹脂を使用できる。熱可塑性樹脂としては特に制限されず、公知のものをいずれも使用でき、例えば、ポリエーテルイミド、ポリエーテルサルホン、ポリフェニレンエーテル、ポリエーテルケトン系樹脂（ポリケトン、ポリエーテルケトン、ポリエーテルエーテルケトン、ポリエーテルケトンケトン、ポリエーテルエーテルケトン等）、ポリカーボネート、芳香族ポリカーボネート、ポリオレフィン（ポリエチレン、ポリプロピレン等）、ポリエステル、芳香族ポリエステル、ポリアセタール、熱可塑性ポリウレタン、ポリアミド、ポリアクリレート、ポリ塩化ビニル、ポリスチレン、ポリフッ化ビニリデン、ポリ塩化ビニリデン、ポリフェニルサルホン、ポリサルホン、ポリエーテルサルホン、液晶ポリマー、ポリアミドイミド、熱可塑性ポリイミド、ポリアリレート、ポリエーテルニトリル、ポリフェニレンサルファイド、熱可塑性エラストマー（ポリスチレン系熱可塑性エラストマー、ポリオレフィン系熱可塑性エラストマー、ポリウレタン系熱可塑性エラストマー、ポリアミド系熱可塑性エラストマー等）、加硫及び未加硫のゴム（天然ゴム、ブタジエンゴム、クロロプレンゴム、EPDM、イソプレンゴム、イソブチレン-イソプレンゴム、NBR、SBR等）等を挙げることができる。

【0020】これらの熱可塑性樹脂の中でも、ポリオレフィン、ポリアミド、ポリエステル、ポリアセタール、ポリスチレン、芳香族ポリカーボネート等を好ましく使用できる。

【0021】ポリオレフィンとしては、プロピレン単体重合体、プロピレンと他のオレフィン（エチレン、ブテン-1、4-メチルペンテン-1、ヘキセン-1等）と

のランダム重合体及びブロック重合体等のポリプロピレンを挙げることができる。また、極性が付与された変性ポリプロピレンも使用できる。成形性等を考慮すると、メルトフローが0.1~100g/10分のものが好ましい。

【0022】ポリアミドとしては、例えば、ナイロン6、ナイロン11、ナイロン12、ナイロン66（ヘキサメチレンジアミンとアジピン酸の重縮合物）、ナイロン610（ヘキサメチレンジアミンとセバシン酸の重縮合物）、ナイロン612（ヘキサメチレンジアミンとドデカン二酸の重縮合物）、ナイロンMXD6（メタキシリレンジアミンとアジピン酸の重縮合物）、ナイロン46（1,4ジアミノブタンとアジピン酸との重縮合物）、半芳香族ナイロン、上記ナイロンを構成するモノマー成分の2種以上からなる共重合ナイロン等を挙げることができる。これらの中でも、ナイロン6、ナイロン66等が好ましい。

【0023】ポリエステルとしては、例えば、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリプロピレンテレフタレート等のポリアルキレンテレフタレート、ポリ乳酸等を挙げることができる。ポリアセタールの市販品としては、「Delrin」、「Duracron」（いずれも商品名）等を挙げることができる。

【0024】ポリスチレンには、スチレンの重合体及びスチレンを主成分とする重合体が包含され、具体的には、一般用ポリスチレン、耐衝撃性ポリスチレン、アクリロニトリル-スチレン（AS）樹脂、アクリロニトリル-ブタジエン-スチレン（ABS）樹脂等を挙げることができる。

【0025】芳香族ポリカーボネートとしては、例えば、ビスフェノールAのナトリウム塩とホスゲンから得られるポリカーボネート等を挙げることができる。熱可塑性樹脂は1種を単独で使用できまたは2種以上のアロイもしくはブレンドとしてもよい。

【0026】一方、熱硬化性樹脂としても特に制限されず、公知のものをいずれも使用できるが、例えば、エポキシ樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、ビニルエステル樹脂、フェノール樹脂、ポリウレタン、ポリイミド等を好ましく使用できる。

【0027】エポキシ樹脂としては、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、ビスフェノールS型エポキシ樹脂、ビスフェノールB型エポキシ樹脂、ノボラック型エポキシ樹脂、フルオレン骨格を有するエポキシ樹脂、フェノール化合物とジシクロペンタジエンの共重合体を原料とするエポキシ樹脂、グリシジルエーテル型エポキシ樹脂、グリシジルアミン型エポキシ樹脂等を挙げることができる。

【0028】不飽和ポリエステルとしては、ポリエステルの分子鎖中に不飽和基の二重結合を有し、これらが溶

剤でもあるビニル系モノマーと容易に共重合して架橋し硬化体となる樹脂等を挙げることができる。即ち、不飽和ジカルボン酸であるマレイン酸またはフマル酸とエチレングリコール、プロピレングリコール、ジまたはトリエチレングリコール、ジまたはトリプロピレングリコール等の二価アルコールを縮重合したものをスチレン等のビニル系モノマーに溶解したものである。改質を目的として、例えば、不飽和ジカルボン酸の一部をフタル酸等で置き換えてもよい。

【0029】ビニル系モノマーとしては、スチレンその他のアクリル酸エステル等を挙げることができる。ビニルエステル樹脂としては、ポリ酢酸ビニル、ポリけい皮酸ビニル、ビスフェノール型エポキシ樹脂等に、メタクリル酸、アクリル酸等を反応して得られる樹脂を挙げることができる。

【0030】フェノール樹脂としては、フェノール化合物とアルデヒド化合物との付加・縮合物等を挙げることができる。フェノール化合物としては、フェノール、クレゾール、キシレノール、プロピルフェノール、ブチルフェノール、ノニルフェノール、カテコール、ヒドロキノン、ビスフェノールA等を挙げることができる。アルデヒド化合物としては、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、ベンズアルデヒド、グリオキサール等を挙げることができる。より具体的には、フェノール化合物とアルデヒド化合物とを、塩基触媒下で反応させたレゾール型フェノール樹脂、酸触媒下で反応させたノボラック型フェノール樹脂等を挙げることができる。

【0031】ポリウレタンとしては、例えば、多価イソシアナート化合物とポリエーテル、ポリエステル等のポリオールとの反応物等を挙げることができる。イソシアナート化合物の具体例としては、トリレンジイソシアナート、ジフェニルメタン-4,4'-ジイソシアナート、多核ポリイソシアナート等を挙げることができる。ポリオールの具体例としては、2個のOH基を有するジエチレングリコール、ジプロピレングリコール等、3個のOH基を有するグリセリン、4個のOH基を有するエリトリトール、5個のOH基を有するアラビトール、6個のOH基を有するソルビトール等を挙げることができる。

【0032】熱硬化性樹脂は1種を単独で使用できまたは2種以上を併用できる。本発明において使用する酸化チタンナノシートは、板状または鱗片状の形状を持つシート状物（無機化合物系ナノシート）であり、その平均長径が通常0.5~30μm、好ましくは1~20μm、及び平均厚みが通常0.01~0.3μm、好ましくは0.01~0.1μmである。

【0033】本発明の酸化チタンナノシートは、通常50~99.5重量%、好ましくは60~98重量%の酸化チタンを含有し、残部は、上記一般式（1）においてA及び/またはMで示される金属の化合物（主に酸化

物)に由来する副成分である。

【0034】本発明の酸化チタンナノシートは、上記一般式(1)で表される層状チタン酸塩(以下「層状チタン酸塩(1)」という)を酸または温水で処理し、層状チタン酸塩(1)中のA及び/またはMイオンの40~99%を水素及び/またはヒドロニウムイオンで置換し、次いで層間膨潤作用を有する塩基性化合物を作用させ、層間を膨潤または剥離して得られる層状チタン酸ナノシートを熱処理または水熱処理することにより製造できる。

【0035】層状チタン酸塩(1)は、例えば、特許第3062497号公報に開示された方法により製造することができる。具体的には、金属A、M及びTiの酸化物または加熱により該酸化物となる原料化合物を、必要に応じて粉碎・混合した後、フラックスの存在下または混在下に加熱焼成すればよい。フラックスとしては、例えば、アルカリ金属のハロゲン化物や硫酸塩、アルカリ土類金属のハロゲン化物や硫酸塩等を挙げることができる。フラックスは、フラックス/原料化合物の重量比が0.1~2.0になるように使用すればよい。加熱焼成は、700~1200℃の温度下に行われる。その他の製造例としては、特許第2979132号公報に開示の方法に従い、炭酸セシウムと二酸化チタンをモル比1:5.3で混合し、800℃で焼成することにより、レピドクロサイト型類似チタン酸塩化合物である斜方晶チタン酸セシウム($Cs_xTi_{2-x/4}O_4$, $x=0.70$)を得る方法、国際公開公報WO99/11574号公報に開示の方法に従い、炭酸カリウム(K_2CO_3)と炭酸リチウム(Li_2CO_3)と二酸化チタン(TiO_2)をK/Li/Ti=3/1/6.5(モル比)で混合して摩砕し、800℃で焼成することにより、レピドクロサイト型類似チタン酸塩化合物である $K_{0.8}Li_{0.27}Ti_{1.73}O_4$ を得る方法等が挙げられる。層状チタン酸塩(1)の具体例としては、例えば、 $K_{0.80}Li_{0.266}Ti_{1.733}O_4$ 、 $Rb_{0.75}Ti_{1.75}Li_{0.25}O_4$ 、 $Cs_{0.70}Ti_{1.77}Li_{0.23}O_4$ 、 $Ce_{0.7}Ti_{1.825}□_{0.175}O_4$ 、 $Ce_{0.7}Ti_{1.65}Mg_{0.35}O_4$ 、 $K_{0.8}Ti_{1.6}Mg_{0.4}O_4$ 、 $K_{0.8}Ti_{1.6}Ni_{0.4}O_4$ 、 $K_{0.8}Ti_{1.6}Zn_{0.4}O_4$ 、 $K_{0.8}Ti_{1.6}Cu_{0.4}O_4$ 、 $K_{0.8}Ti_{1.2}Fe_{0.8}O_4$ 、 $K_{0.8}Ti_{1.2}Mn_{0.8}O_4$ 、 $K_{0.76}Ti_{1.73}Li_{0.22}Mg_{0.05}O_4$ 、 $K_{0.67}Ti_{1.73}Al_{0.07}Li_{0.2}O_4$ 等を挙げることができる。

【0036】層状チタン酸塩(1)の酸処理または温水処理は、無機化合物に通常採用される公知の方法により行われる。酸処理の場合は、例えば、層状チタン酸塩(1)の水分散液に、好ましくは攪拌下、酸を加えればよい。水分散液中の層状チタン酸塩(1)の量は特に制限されず、作業性等を考慮して適宜選択すればよい。酸としては、例えば、塩酸、硫酸、硝酸、リン酸、ホウ酸等の無機酸を好ましく使用できるが、有機酸を用いても

よい。酸の使用量は、層状チタン酸塩(1)の一般式中A及び/またはMイオンの水素及び/またはヒドロニウムイオンへの置換率に応じて広い範囲から適宜選択できるが、通常、層状チタン酸塩(1)のイオン交換容量の0.1~20倍程度を用いれば良い。酸処理は1回の操作で行ってもよいし、酸の濃度を低くするかまたは酸の使用量を少なくして、繰返し行っても良い。繰返し酸処理を行うと、置換率を容易に変化させることができる。これにより、少量の酸でも回数を重ねれば置換率を変化させることができる。

【0037】温水処理は、例えば、通常40℃以上、好ましくは60℃以上の温水に層状チタン酸塩(1)を分散させ、攪拌すればよい。温水処理は、通常1~10時間、好ましくは2~5時間で終了する。温水処理は繰返し行っても良い。

【0038】酸処理または温水処理により、層状チタン酸塩(1)中のA及び/またはMイオンの40~99%、好ましくは60~95%が水素及び/またはヒドロニウムイオンで置換された層状チタン酸を得ることができる。なお、得られる層状チタン酸における、A及びMで示される金属の水素及び/またはヒドロニウムイオンへの置換率は、公知の方法に従って測定できる。例えば、Liは、試料を硫酸アンモニウム含有硫酸に溶解した後、蛍光分析により定量できる。同様に、K、Ti、Mg、Rb、Cs、Zn、Al、Fe、Ni、Cu、N、Ga等は蛍光X線分析法で定量できる。従って、酸処理または温水処理前後の金属量を定量することにより、置換率を算出できる。

【0039】層間膨潤作用のある塩基性化合物としては、メチルアミン、エチルアミン、プロピルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、ブチルアミン、ペンチルアミン、ヘキシルアミン、オクチルアミン、ドデシルアミン、ステアシルアミン、ジベンチルアミン、ジオクチルアミン、トリオクチルアミン、2-エチルヘキシルアミン等のアルキルアミンとこれらの塩、エタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、イソプロパノールアミン、ジイソプロパノールアミン、トリイソプロパノールアミン、2-アミノ-2-メチル-1-プロパノール等のアルカノールアミン、水酸化テトラメチルアンモニウム、水酸化テトラエチルアンモニウム、水酸化テトラプロピルアンモニウム、水酸化テトラブチルアンモニウム等の水酸化4級アンモニウムとこれらの塩、ドデシルトリメチルアンモニウム塩、セチルトリメチルアンモニウム塩、ステアシルトリメチルアンモニウム塩、ベンジルトリメチルアンモニウム塩、ベンジルトリブチルアンモニウム塩、トリメチルフェニルアンモニウム塩、ジメチルジステアシルアンモニウム塩、ジメチルジドデシルアンモニウム塩、ジメチルステアシルベンジルアンモニウム塩、ドデシルビス(2-ヒドロキシエチル)メチルアンモニウム塩等の4級アンモニウム

塩、12-アミノドデカン酸とそのアンモニウム塩、アミノカプロン酸とそのアンモニウム塩、3-メトキシプロピルアミン、3-エトキシプロピルアミン、ポリエチレンイミン、ポリジアリルジメチルアンモニウムクロライド等を挙げることができる。塩基性化合物は1種を単独で使用できまたは2種以上を併用できる。

【0040】塩基性化合物を作用させるには、酸処理または温水処理後の層状チタン酸を水系媒体に分散させた懸濁液に、攪拌下に、塩基性化合物または塩基性化合物を水系媒体で希釈したものを加えればよい。塩基性化合物の添加量は、効率良く膨潤または剥離を行うことを考慮すると、層状チタン酸塩(1)のイオン交換容量の1~200当量%、好ましくは5~100当量%とするのがよい。イオン交換容量とは、層状チタン酸塩(1)のAの価数をm、Mの価数をnとする時、 $mx + ny$ で表される値をいう。水系媒体とは、水、水に可溶性溶媒または水と水に可溶性溶媒との混合溶媒を意味し、水に可溶性溶媒としては、例えば、メチルアルコール、エチルアルコール、イソプロピルアルコールなどのアルコール類、アセトン、テトラヒドロフラン、ジオキサン、アセトニトリル、プロピレンカーボネート等を挙げることができる。

【0041】なお、塩基性化合物によって層の剥離を行う場合には、強い剪断力が負荷される状態は避け、弱い攪拌力で行うのが好ましい。それにより、層状チタン酸塩(1)の粒度に近い粒度分布を有する層状チタン酸ナノシートを得ることができる。

【0042】この様にして得られる層状チタン酸ナノシートに、酸処理のみまたは塩基性化合物による処理のみまたは酸処理と塩基性化合物による処理とを繰返し行っても良い。酸処理及び塩基性化合物による処理は、いずれも、基本的には上記と同様に実施されるが、酸処理時に加温を併用すれば反応を加速できるばかりでなく、より分散性のよい酸化チタンナノシートを得る効果を期待できる。また、塩基性化合物の使用量はイオン交換容量の0.1~100当量%とするのがよい。

【0043】この様にして得られる層状チタン酸ナノシートを熱処理または水熱処理することにより、酸化チタンナノシートを得ることができる。熱処理は、通常200~1200℃、好ましくは300~1000℃の温度下に行われ、通常1~24時間、好ましくは2~10時間で終了する。また水熱処理は、通常120℃以上、好ましくは150℃以上の水熱条件下に行われ、通常1~50時間、好ましくは5~25時間で終了する。

【0044】この様にして得られた酸化チタンナノシートに、さらに表面処理を施しても良い。表面処理剤としては、公知のものが使用でき、例えばシラン系カップリング剤、チタンネート系カップリング剤、アルミニウム系カップリング剤、脂肪酸類等を挙げることができる。また上記の層間膨潤作用のある塩基性化合物も表面処理

剤として使用できる。

【0045】本発明の樹脂組成物における、酸化チタンナノシートの配合量は特に制限されず、合成樹脂の種類、得ようとする樹脂組成物の用途等の各種条件に応じて広い範囲から適宜選択すればよいが、合成樹脂100重量部に対し通常0.5~100重量部、好ましくは1~50重量部とすればよい。0.5重量部を下回ると、補強効果が期待できず、一方100重量部を超えると成形が困難になる。

10 【0046】本発明の樹脂組成物には、その好ましい特性を損なわない範囲で、従来から樹脂添加剤として用いられている各種の有機化合物または無機化合物の1種または2種以上を配合できる。その具体例としては、例えば、各種形状(粒子状、繊維状、鱗片状)の無機質充填剤、顔料、酸化防止剤、帯電防止剤、離型剤、潤滑剤、熱安定剤、難燃剤、ドリップ防止剤、紫外線吸収剤、光安定剤、遮光剤、金属不活性剤、老化防止剤、滑剤、可塑剤、衝撃強度改良剤、相溶化剤等を挙げることができる。

20 【0047】熱可塑性樹脂をマトリックスとする本発明の樹脂組成物は、熱可塑性樹脂、所定量の酸化チタンナノシート及び必要に応じて樹脂添加剤を、公知の手段に従って混合または混練することにより製造できる。例えば、粉末、ビーズ、フレークまたはペレット状の各成分を必要に応じてミキサーやタンブラーで混合した後、1軸押出機、2軸押出機等の押出機、バンバリーミキサー、ニーダー、ミキシングロール等の混練機等を用いて混合及び混練することにより、本発明の樹脂組成物を得ることができる。この様にして得られる樹脂組成物を粉

30 砕機やペレタイザー等を用いてペレット化し、射出成形や押し出し成形等の公知の成形手段に従って、フィルム、チューブ、シート、各種成形品等の任意の形状に加工することができる。

【0048】また、酸化チタンナノシートを高濃度を含んだマスターバッチを作成し、射出成形や押し出し成形等により成形加工する段階で、マスターバッチの樹脂と同種または異種の樹脂で希釈または混合して使用することができる。

40 【0049】熱可塑性樹脂をマトリックスとする本発明の樹脂組成物は、従来から熱可塑性樹脂が用いられている実質的に全ての用途に使用可能であり、特に、電子・電気・精密機器類の機構部品や筐体、自動車等の輸送機器類の内外装部品(特に耐熱用途部品)、各種容器(特にガスバリア用容器)、スポーツ用品(特に軽量高弾性率用途)、耐熱性家庭用品、包装用資材(特にガスバリア性あるいは紫外線遮蔽用途)、機械部品用資材(特に高弾性率耐熱用途)、ガラス代替用光学資材、耐熱フィルム用途、紫外線遮蔽板あるいはフィルム、建築用資材、農業用シート、ガスバリア性エラストマー用途等を挙げ

【0050】一方、熱硬化性樹脂をマトリックスとする本発明樹脂組成物は、熱硬化性樹脂、層状チタン酸及び必要に応じて他の樹脂添加剤を、一般的な攪拌混合機、高速攪拌機、ニーダー等で混合することにより製造できる。

【0051】熱硬化性樹脂をマトリックスとする本発明樹脂組成物は、従来から熱硬化性樹脂が用いられている実質的に全ての用途に使用可能であり、例えば、スポーツ用品、レジャー用品、航空宇宙用途、一般産業用途等を挙げることができる。

【0052】本発明の樹脂組成物は、軽量化等を目的として、発泡体とすることができる。本発明の樹脂組成物を発泡体としても、その機械的強度や耐熱性の大幅な低下は認められず、実使用に十分耐え得る水準にある。本発明の樹脂組成物を発泡するに際しては、公知の方法を採用できるが、分解型発泡剤を用いる発泡方法が好ましい。

【0053】分解型発泡剤としては、公知の有機系分解型発泡剤及び無機系分解型発泡剤をいずれも使用できる。有機系分解型発泡剤としては、例えば、アゾジカルボンアミド、アゾビスイソブチロニトリル、ジアゾアミノベンゼン、アゾジカルボン酸バリウム、ヒドラゾジカルボンアミド等のアゾ系化合物、p-トルエンスルホンヒドラジド、4, 4'-オキシビス(ベンゼンスルホンヒドラジド)等のスルホンヒドラジド化合物、N, N'-ジニトロソペンタメチレンテトラミン、N, N'-ジニトロソ-N, N'-ジメチルテレフタルアミド等のニトロソ化合物、5-フェニルテトラゾール、4-アミノウラゾール等の複素環系化合物等を挙げることができる。無機系分解型発泡剤としては、例えば、炭酸カルシウム、重炭酸ナトリウム、炭酸ナトリウム、酸化カルシウム、酸化ナトリウム、酸化マグネシウム等を挙げることができる。これらの中でも、有機系分解型発泡剤を好ましく使用でき、分解温度の調整範囲、安全性、取扱い性、経済性等を考慮すると、アゾジカルボンアミドが特に好ましい。分解型発泡剤は1種を単独で使用できまたは2種以上を併用できる。分解型発泡剤の配合量は特に制限されず、樹脂の種類、層状チタン酸の配合量、分解型発泡剤そのものの種類、発泡条件、得られる発泡体の用途等の各種条件に応じて広い範囲から適宜選択できるが、通常、本発明樹脂組成物100重量部に対して1~30重量部、好ましくは2~15重量部とすればよい。

【0054】本発明において、有機系分解型発泡剤には表面処理を施しても良い。表面処理剤としては公知のものを使用でき、例えば、シラン系カップリング剤(メチルトリメトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、N-(β -アミノエチル)- γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、N-フェニルアミノメチルトリメトキシシラン、ビニルメチルジエトキシシラン

等)、アルミニウム系カップリング剤(アルミニウムイソプロピレート、アルミニウムエチレート、アルミニウムトリス(エチルアセトアセテート)、エチルアセトアセテートアルミニウムジイソプロピレート等)、チタネート系カップリング剤(イソプロピルトリイソステアロイルチタネート、イソプロピルトリス(ジオクチルパイロホスフェート)チタネート、テトラオクチルビス(ジトリデシルホスファイト)チタネート、ビス(ジオクチルパイロホスフェート)オキシアセテートチタネート

等)等のカップリング剤、液状乃至固体状の油脂(大豆油、ヤシ油、アマニ油、綿実油、ナタネ油、キリ油、パインオイル、ロジン、ヒマシ油、牛脂、スクワラン、ラノリン、硬化油等の植物性または動物性の天然油脂及びこれらの精製品等)、炭化水素類(炭素数20~48の脂肪族炭化水素類及びその誘導体、炭素数8~19の芳香族炭化水素類及びその誘導体(例えばジオクチルフタレート等のジアルキルフタレート類、ノニルアルコールフタレート等の高級アルコールフタレート類等)、パラフィン系、ナフテン系または芳香族系のプロセス油、流動パラフィン等)、脂肪酸類(ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、オレイン酸、ベヘミン酸等の脂肪酸類及びその塩類もしくは誘導体等)等の油脂類を挙げることができる。

【0055】本発明においては、得られる発泡体の物性を損なわない範囲で、分解促進剤を配合することができる。分解促進剤としては公知のものを使用でき、例えば、酸化亜鉛、酸化鉛等の金属酸化物、炭酸亜鉛、炭酸鉛、炭酸カリウム等の金属炭酸塩、塩化亜鉛、塩化カリウム等の金属塩化物、酢酸亜鉛等の金属酢酸塩、オレイン酸亜鉛、ステアリン酸亜鉛、ベンゼンスルフィン酸ナトリウム、2-エチルヘキソイン酸亜鉛、尿素等を挙げることができる。分解促進剤は1種を単独で使用できまたは2種以上を併用できる。分解促進剤を配合する場合、その配合量は特に制限されないが、通常分解型発泡剤100重量部に対して5~100重量部、好ましくは10~50重量部とすればよい。

【0056】本発明においては、得られる発泡体の物性を損なわない範囲で、発泡核剤を配合することができる。発泡核剤としては公知のものを使用でき、例えば、タルク、シリカ、炭酸カルシウム、クレイ、ゼオライト、カオリン、ベントナイト、酸化アルミニウム、炭酸マグネシウム等を挙げることができる。核剤は1種を単独で使用できまたは2種以上を併用してもよい。発泡核剤の配合量は特に制限されず、樹脂の種類、酸化チタンナノシートの種類や配合量、発泡核剤そのものの種類、分解型発泡剤の種類や配合量、発泡条件、得ようとする発泡体の物性や用途等に応じて広い範囲から適宜選択すればよいが、通常樹脂100重量部に対して0.1~50重量部、好ましくは0.5~1重量部とすればよい。

【0057】分解型発泡剤を用いる公知の発泡方法とし

ては、より具体的には、(1) 樹脂、酸化チタンナノシート及び分解型発泡剤を、該分解型発泡剤が分解しない温度で混練し、得られる混練物を押出成形、カレンダーロール成形、プレス成形等で所定の形状に成形した後、加熱して分解型発泡剤を分解させてガスを発生させ、発泡体を得る方法、(2) 樹脂、酸化チタンナノシート及び分解型発泡剤を、該分解型発泡剤が分解しない温度で混練し、得られる混練物をパルプ紙、水酸化アルミ紙、布、石膏ボード、繊維素ボード、パーライト板等の基板にナイフコーター、ロールコーター、スプレー等の塗布装置またはシルクスクリーン印刷、ロータリースクリーン印刷等の印刷装置を用い、乾燥後の膜厚が0.05～0.50mmとなるように塗布または印刷し、電気加熱式熱風炉、LPG 燃焼式熱風炉、オイル燃焼式熱風炉等の乾燥炉を用いて分解型発泡剤の分解しない温度（通常80～150℃）で30秒～5分間乾燥し、次いで、分解型発泡剤の分解温度まで温度を上昇させ、分解型発泡剤を分解して発泡体を得る方法、(3) 樹脂、酸化チタンナノシート及び分解型発泡剤を混合し、樹脂の熔融と分解型発泡剤の分解が起こる温度で押出成形、射出成形、プレス成形を行い、所定形状の発泡体を得る方法等を挙げることができる。いずれの方法においても、発泡（＝分解型発泡剤の分解）は、通常180～230℃の温度下に行われ、通常20秒～3分程度で終了する。

【0058】このようにして得られる本発明樹脂組成物の発泡体は、本発明樹脂組成物の非発泡の成形体と同様の用途に使用できる。

【0059】

【発明の効果】本発明の樹脂組成物は、酸化チタンナノシートが樹脂マトリックスに均一に分散し、樹脂単独の場合及び従来の無機化合物系のナノシートや層状チタン酸ナノシートを配合した場合よりも、機械的強度が向上し、特に弾性率が著しく向上し、耐熱性にも特に優れている。

【0060】

【実施例】以下に実施例及び比較例を挙げ、本発明を具体的に説明する。なお、以下において「%」及び「部」とあるのは、特に断らない限り重量基準を意味するものとする。

【0061】＜実施例1＞（層状チタン酸塩（1）の合成）炭酸カリウム27.64g、炭酸リチウム4.91g、二酸化チタン69.23g、及び塩化カリウム74.56gを乾式で粉碎混合した原料を、1050℃にて4時間焼成した。焼成後の試料を10kgの純水に浸して20時間攪拌後に分離、水洗したものを110℃で乾燥した。得られた白色粉末は層状チタン酸塩 $K_{0.80}Li_{0.266}Ti_{1.733}O_4$ であり、平均長径28μm、平均厚み2.5μmであった。

【0062】（層状チタン酸の合成）この $K_{0.80}Li_{0.266}Ti_{1.733}O_4$ 65gを1.75%塩酸1000

gに分散攪拌し、KイオンとLiイオンを水素イオンまたはヒドロニウムイオンに交換した層状チタン酸とした。分離、水洗して含水率44%の層状チタン酸を得た。この層状チタン酸の乾燥後の K_2O 残存量は6.0%であった。Kイオンの交換率は76当量%であり、Liイオンの交換率は99当量%以上であった。KイオンとLiイオンを合わせた交換率は82当量%であった。

【0063】上記の未乾燥の層状チタン酸20gを600gの水に分散し、0.6% 3-メトキシプロピルアミン水溶液285g（25当量%）を攪拌しながら添加した。1時間程度攪拌した後、引き続いて、3.5%塩酸100gを加えて、70℃で攪拌した後、吸引濾過で分離した。含水ケーキを水に分散して水洗、分離する操作を3回行い十分に洗浄し、濾過して層状チタン酸を取り出した。

【0064】（酸化チタンナノシートの合成）上記の層状チタン酸をアルミナルツボに入れ、400℃に加熱し、2時間保持した。実験室用のハンマーミルで解砕し、酸化チタンナノシートを得た。得られた酸化チタンナノシートの平均厚さは0.08μm、平均長径は17μmであった。このもののX線回折パターンは、酸化チタン（アナターゼ）に一致した。表面処理剤としてN-（β-アミノエチル）-γ-アミノプロピルトリメトキシシランを用い、乾式法で表面処理を行った。具体的には酸化チタンナノシートをミキサーで攪拌しながら、メチルアルコールで10倍に希釈した上記表面処理剤を噴霧した。100℃で1時間乾燥して表面処理酸化チタンナノシートを得た。処理濃度は、酸化チタンナノシートに対して0.5%とした。

【0065】（熱可塑性樹脂組成物の作製と評価）ナイロン6（商品名：アミランCM1017、東レ（株）製）に上記の酸化チタンナノシートを5%になるように添加し、ラボプラストミル（東洋精機（株）製）で混練した。混練条件は240℃、60rpm、5分間とした。取り出した樹脂組成物を粉碎し、射出成形機（商品名：ミニマットM26、住友重機（株）製、シリンダー温度240℃、金型温度75℃）にて、JISに準拠した試験片を成形した。この試験片を用いて曲げ弾性率（JIS K7203）を求め、また耐熱性の評価として荷重たわみ温度（荷重1.8MPa、JIS K7191）を測定した。結果を表1に示す。

【0066】＜実施例2＞（層状チタン酸塩（1）の合成）焼成温度を950℃とする以外は、実施例1と同じ条件で層状チタン酸塩 $K_{0.80}Li_{0.266}Ti_{1.733}O_4$ を合成した。平均長径は9μm、平均厚みは1μmであった。

【0067】（層状チタン酸の合成）この $K_{0.80}Li_{0.266}Ti_{1.733}O_4$ 26gを1.75%塩酸400gに分散攪拌し、KイオンとLiイオンを水素イオンまたはヒドロニウムイオンに交換した層状チタン酸とした。

分離、水洗して含水率45%の層状チタン酸を得た。この層状チタン酸の乾燥後のK₂O残存量は5.9%であった。Kイオンの交換率は77当量%であり、Liイオンの交換率は99当量%以上であった。KイオンとLiイオンを合わせた交換率は83当量%であった。

【0068】上記の未乾燥の層状チタン酸20gを600gの水に分散し、0.5% n-プロピルアミン水溶液250g(28当量%)を攪拌しながら添加した。2時間程度攪拌した後、引き続いて、3.5%塩酸100gを加えて、70℃で攪拌後、吸引濾過で分離した。含水ケーキを水に分散して水洗、分離する操作を3回行い十分に洗浄した。再度、水600gに分散し、攪拌しながら0.1%塩化ジステアリルジメチルアンモニウム水溶液180g(0.4当量%)を添加した。30分間攪拌を続けた後、濾過して層状チタン酸を取り出した。温水500gで2回洗浄後、空气中60℃で乾燥した。

【0069】(酸化チタンナノシートの合成) 上記の層状チタン酸をアルミナルツボに入れ、650℃に加熱し、2時間保持して酸化チタンナノシートを得た。得られた酸化チタンナノシートの平均厚さは0.03μm、平均長径は3.9μmであった。このもののX線回折パターンは、酸化チタン(アナターゼ)と微量の6チタン酸ナトリウムに一致した。表面処理剤としてイソプロピルトリ(N-アミノエチル・アミノエチル)チタネートを用い、湿式法で表面処理を行った。具体的には得られた酸化チタンナノシートを500gの水に分散し、攪拌しながら上記表面処理剤0.1gを添加した。10分間攪拌後、デカンテーションを行ない、濾過した。乾燥は85℃で4時間減圧下で行なった。

【0070】(熱可塑性樹脂組成物の作製と評価) 実施例1と同様にして樹脂試験片を作製し、各試験を行なった。結果を表1に示す。

【0071】<比較例1>市販の珪酸塩系ナノコンポジット用フィラー(商品名:クロイサイト30B、サザンクレイ(株)製)を用いて比較用樹脂組成物を作製した。ナイロン6(商品名:アミランCM1017、東レ(株)製)にクロイサイト30Bを5%になるように添加し、実施例1(熱可塑性樹脂組成物の作製と評価)と同様に操作して樹脂試験片を作製し、各試験を行なった。結果を表1に示す。

【0072】<比較例2>ナイロン6(商品名:アミランCM1017、東レ(株)製)のみの樹脂試験片を作製し、各試験を行なった。結果を表1に示す。

【0073】

【表1】

	曲げ弾性率 (GPa)	荷重たわみ温度 (℃)
実施例1	5.1	144
実施例2	5.0	142
比較例1	3.8	116
比較例2	2.8	77

【0074】表1に示すように、本発明に従う実施例1及び2の樹脂組成物は、比較例1及び2の樹脂組成物に比べ、曲げ弾性率及び荷重たわみ温度が高くなっており、機械的強度及び耐熱性において優れていることがわかる。

【0075】<実施例3>表面処理剤がγ-グリンドキシプロピルトリメトキシシランである以外は実施例1と同様な方法で表面処理酸化チタンナノシートを得た。PBT樹脂(商品名:ジュラネックス2002、ポリプラスチックス(株)製)に上記の酸化チタンナノシートを5%になるように添加し、ラボプラストミル(東洋精機(株)製)で混練した。混練条件は250℃、60rpm、5分間とした。取り出した樹脂組成物を粉碎し、射出成形機(商品名:ミニマットM26、住友重機(株)製、シリンダー温度245℃、金型温度80℃)にて、JISに準拠した試験片を成形した。この試験片を用いて曲げ弾性率(JIS K7203)を求め、また耐熱性の評価として荷重たわみ温度(荷重1.8MPa、JIS K7191)を測定した。結果を表2に示す。

【0076】<比較例3>市販の珪酸塩系ナノコンポジット用フィラー(商品名:クロイサイト10A、サザンクレイ(株)製)を用いて比較用樹脂組成物を作製した。PBT樹脂にクロイサイト10Aを5重量%になるように添加し、実施例3と同じ条件でラボプラストミルで混練した。評価結果を表2に示す。

【0077】

【表2】

	曲げ弾性率 GPa	荷重たわみ温度 ℃
実施例3	5.0	129
比較例3	3.3	87

【0078】表2に示すように、実施例3の樹脂組成物は、曲げ弾性率及び荷重たわみ温度が高く、機械的強度及び耐熱性において優れていることがわかる。

フロントページの続き

(72)発明者 松永 治恵

徳島県徳島市川内町加賀須野463 大塚化学株式会社徳島研究所内

F ターム(参考) 4G047 CA06 CB04 CD04
4J002 AA011 BB001 BC021 CB001
CF001 CG001 CL001 DE186
FA016 FB076 FB086 GA00
GC00 GG01 GL00 GM00 GN00
GP00 GQ00